

001597017

WPI Acc No: 1976-31422X/ 197617

Antistatic thermoplastic polymers - contg water insol salt of pyrazole deriv

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date   | Week |
|-----------|------|----------|-------------|------|--------|------|
| SU 448199 | A    | 19751028 |             |      | 197617 | B    |

Priority Applications (No Type Date): SU 1895879 A 19730316

Abstract (Basic): SU 448199 A

The salt of an N-heterocycli compd. of formula (I):- (where R1 is 1-5C alkyl or (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H; R2 is 1-5C alkyl or (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>H; x+y = 1-50; R3 is 8-18C alkyl or naphthenyl; A-is Cl-, Br-, I-, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, or an acyl gp. OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> where n is 0-16).



Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 16.03.73 (21) 1895879/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 30.10.74. Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 28.10.75

(11) 448199

THE BRITISH LIBRARY

26 MAR 1976

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл. С 08f 47/22  
С 08k 1/52  
С 09k 3/16

(53) УДК 678.073.04  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, В. Н. Лагунова,  
А. М. Симонов, П. П. Онищенко и Т. П. Филипских

(71) Заявитель

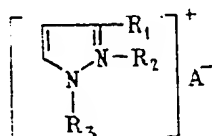
### (54) СПОСОБ Понижения ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1

Изобретение относится к способу дестатизации полимеров с помощью азотсодержащих гетероциклических соединений.

Известен способ понижения электризуемости полимеров путем нанесения на их поверхность или введения в массу солей азотсодержащих гетероциклических соединений.

С целью улучшения антистатических свойств полимеров (например, полиэтилена, полипропилена, полистирола, полибутадиевстирола, полиакрилонитрилбутадиевстирола) предложен способ понижения их электризуемости, согласно которому в качестве солей N-гетероциклических соединений применяют соли пиразолия следующей формулы



где  $\text{R}_1$  — алкил  $\text{C}_1$ — $\text{C}_5$  или  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ ;  
 $\text{R}_2$  — алкил  $\text{C}_1$ — $\text{C}_5$  или  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_y\text{H}$ ,  
( $x+y=1-50$ );  
 $\text{R}_3$  —  $\text{C}_3$ — $\text{C}_{12}$  алкил или нафтил,  
 $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-, \text{NO}_3^-$ ,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  или ацил  
 $\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , ( $n=0-16$ ).

2

Соли пиразолия не растворяются в воде и проявляют более высокий антистатический эффект при введении в массу полиэтилена низкой и высокой плотности по сравнению с наиболее эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов, которые растворимы в воде или смешиваются с ней ( $\rho, 3,3 \cdot 10^{12}$  ом и более).

Соли пиразолия наносятся на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,1—3,0 вес. % или вводятся в массу полимеров в количестве 0,5—8,0 вес. %.

Вводят соли пиразолия в расплав полимеров обычными способами — на вальцах, в пластосмесителях типа «Бенбери» или в экструдере.

Образцы полиэтилена низкой и высокой плотности, полученные по предлагаемому способу при введении в массу полимеров солей пиразолия, обладают  $\rho, 3,0 \cdot 10^9$ — $7,0 \cdot 10^{10}$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и имеют предел текучести при растяжении  $\sigma_t$  115—245 кг/см<sup>2</sup>, предел прочности при растяжении  $\sigma_p$  125—145 кг/см<sup>2</sup> и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  160—610%.

При поверхностном нанесении солей пиразолия на полимеры  $\rho$  образцов составляет  $6,0 \cdot 10^7$ — $9,6 \cdot 10^9$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Примеры 1—6. Образцы в виде дисков из различных полимерных материалов погружают на 20 сек в раствор соли пиразолия (антистатика) в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении

в течение суток. Затем определяют удельное поверхностное сопротивление ( $\rho_s$ ) обработанных образцов при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ . Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Пример, № | Материал образца               | Размеры, мм |         | Антистатик                                     | Концентрация, % | $\rho_s$ полимера, ом |
|-----------|--------------------------------|-------------|---------|--|-----------------|-----------------------|
|           |                                | диаметр     | толщина |  |                 |                       |
| 1         | Полиэтилен низкой плотности    | 50          | 1       | 1-додецил-2,3-диметил-пиразолийнитрат          | 2               | $2,4 \cdot 10^8$      |
| 2         | Полипропилен                   | 50          | 1       | То же  | 2               | $3,1 \cdot 10^8$      |
| 3         | Полистирол                     | 58          | 2       | То же  | 2               | $5,0 \cdot 10^8$      |
| 4         | Полибутадиенстирол             | 58          | 2       | То же  | 2               | $5,6 \cdot 10^8$      |
| 5         | Полиакрилонитрилбутадиенстирол | 58          | 2       | 1-додецил-2,3-диметил-пиразолиййодид           | 3               | $7,8 \cdot 10^8$      |
| 6         | Полиэтилен высокой плотности   | 50          | 1       | 1-додецил-2,3-диметил-пиразолийбензолсульфонат | 2               | $9,6 \cdot 10^8$      |

Примеры 7—27. Соли пиразолия наносят на поверхность полимеров так же, как в примерах 1—6, затем определяют  $\rho_s$ . Результаты приведены в табл. 2.

Пример 28. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,5 вес. % 1-октадецил-2-оксипропил-3-метилпиразолийхлорида на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин.

Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $8,0 \cdot 10^9$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и имеют  $\sigma_t$  122 кг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_p$  130 кг/см<sup>2</sup> и  $\epsilon$  600 %.

Пример 29. Полиэтилен высокой плотно-

сти смешивают с 2,0 вес. % 1-октадецил-2-оксипропил-3-метилпиразолийхлорида на вальцах при температуре  $155 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $3,0 \cdot 10^{10}$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и имеют  $\sigma_t$  236 кг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_p$  125 кг/см<sup>2</sup> и  $\epsilon$  280 %.

Примеры 30—33. Соли пиразолия вводят в полимер так же, как в примере 28. Свойства образцов приведены в табл. 3.

Примеры 34—39. Соли пиразолия вводят в полимер так же, как в примере 29. Свойства образцов приведены в табл. 3.

Таблица 2

| Пример,<br>№ | Полимер                                  | Антистатик   | Концен-<br>трация, % | $\rho_s$ полиме-<br>ра, см |
|--------------|--|--|----------------------|----------------------------|
| 7            | Полиэтилен низ-<br>кой плотности         | 1-Октил-2,3-полиоксиэтил пиразо-<br>лий хлорид*)         | 1,0                  | $2,0 \cdot 10^9$           |
| 8            | То же                                    | 1-Октадецил-2-оксиэтил-3-метил-<br>пиразолийхлорид       | 0,1                  | $4,6 \cdot 10^9$           |
| 9            | То же                                    | 1-Нафтенил-2-метил-3-пентилпира-<br>золийхлорид          | 0,5                  | $8,1 \cdot 10^7$           |
| 10           | То же                                    | 1-Нафтенил-2,3-полиоксиэтилпира-<br>золийбромид**)       | 0,5                  | $2,7 \cdot 10^8$           |
| 11           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий-<br>бромид                | 2,0                  | $6,0 \cdot 10^7$           |
| 12           | Полиэтилен высо-<br>кой плотности        | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира-<br>золийсульфат          | 2,0                  | $9,0 \cdot 10^7$           |
| 13           | То же                                    | 1-Октил-2,3-диметилпиразолийсуль-<br>фат                 | 2,0                  | $7,4 \cdot 10^8$           |
| 14           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий-<br>перхлорат             | 1,0                  | $1,1 \cdot 10^8$           |
| 15           | То же                                    | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира-<br>золийперхлорат        | 2,0                  | $9,6 \cdot 10^7$           |
| 16           | Полистирол                               | 1-Додецил-2-оксиэтил-3-н-бутилпи-<br>разолийметилсульфат | 2,0                  | $4,6 \cdot 10^8$           |
| 17           | То же                                    | 1-Нафтенил-2-пентил-3-оксиэтилпи-<br>разолийметилсульфат | 2,0                  | $1,4 \cdot 10^8$           |
| 18           | Полистирол                               | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийди-<br>метафосфат          | 1,0                  | $6,0 \cdot 10^8$           |
| 19           | Полибутадиенсти-<br>рол                  | 1-Додецил-2,3-диоксиэтилпиразо-<br>лийдимерафосфат       | 0,5                  | $3,0 \cdot 10^8$           |
| 20           | То же                                    | 1-Октадецил-2,3-диметилпиразолий-<br>ацетат              | 2,0                  | $9,0 \cdot 10^7$           |
| 21           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диоксиэтилпиразолий-<br>ацетат             | 2,0                  | $6,0 \cdot 10^7$           |
| 22           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбу-<br>тират               | 2,0                  | $1,0 \cdot 10^8$           |
| 23           | Полиакрилонит-<br>рилбутадиен-<br>стирол | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпиразо-<br>лийбутират          | 1,0                  | $6,0 \cdot 10^8$           |
| 24           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий-<br>лаурат                | 2,0                  | $8,7 \cdot 10^8$           |
| 25           | То же                                    | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий-<br>миристат              | 2,0                  | $1,0 \cdot 10^9$           |
| 26           | То же                                    | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира-<br>золийстеарат          | 2,0                  | $4,3 \cdot 10^8$           |
| 27           | То же                                    | 1-Октадецил-2-пентил-3-оксиэтил-<br>пиразолийстеарат     | 3,0                  | $3,0 \cdot 10^8$           |

\*  $x+Y=50$ \*\*  $x+Y=20$

Таблица 3

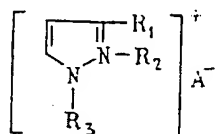
| Пример, № | Полимер                      | Антистатик  | Количество антистатика, введенного в полимер, вес. % | Свойства полимера      |   |  |                |
|-----------|------------------------------|---|--|------------------------|---|--|----------------|
|           |                              |   |  | $\rho_{30}^{\circ}$ Ом | $\sigma_{25}^{\circ}$<br>кг/см <sup>2</sup> | $\tau_p^{\circ}$<br>кг/см <sup>2</sup> | $\epsilon$ , % |
| 30        | Полиэтилен низкой плотности  | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбромид                | 1,0  | $6,0 \cdot 10^9$       | 118   | 132                                    | 570            |
| 31        | То же                        | 1-Октадецил-2,3-диоксизтилпиразолийсульфат          | 2,0  | $3,0 \cdot 10^9$       | 115   | 130                                    | 550            |
| 32        | То же                        | 1-Октил-2,3-полиоксизтилпиразолийхлорид *)          | 2,0  | $1,4 \cdot 10^{10}$    | 124   | 138                                    | 600            |
| 33        | То же                        | 1-Нафтенил-2-пентил-3-оксизтилпиразолийметилсульфат | 0,5  | $9,3 \cdot 10^9$       | 120   | 140                                    | 610            |
| 34        | Полиэтилен высокой плотности | 1-Додецил-2,3-диоксизтилпиразолийдиметафосфат       | 1,0  | $7,0 \cdot 10^{10}$    | 240   | 130                                    | 290            |
| 35        | То же                        | 1-Октадецил-2,3-диоксизтилпиразолийперхлорат        | 1,0  | $2,0 \cdot 10^{10}$    | 235   | 135                                    | 260            |
| 36        | То же                        | 1-Октадецил-2,3-диметилпиразолийацетат              | 2,0  | $4,0 \cdot 10^{10}$    | 245   | 140                                    | 230            |
| 37        | То же                        | 1-Октадецил-2-пентил-3-оксизтилпиразолийстеарат     | 6,0  | $1,6 \cdot 10^{10}$    | 220   | 126                                    | 160            |
| 38        | То же                        | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбутират               | 4,0  | $4,0 \cdot 10^9$       | 230   | 145                                    | 195            |
| 38        | То же                        | 1-Октил-2,3-полиоксизтилпиразолийхлорид             | 8,0  | $3,1 \cdot 10^9$       | 225   | 126                                    | 150            |

\*  $x+y=50$ 

## Предмет изобретения

Способ понижения электризуемости термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу солей N-гете-

роциклических соединений, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств полимеров, в качестве солей N-гетероциклических соединений применяют соли пиразолия следующей формулы



где  $\text{R}_1$  — алкил  $\text{C}_1$ — $\text{C}_5$  или  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ ;

$\text{R}_2$  — алкил  $\text{C}_1$ — $\text{C}_5$  или  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ,  
( $x+y=1-50$ );

$\text{R}_3$  —  $\text{C}_8$ — $\text{C}_{16}$ -алкил или нафтенил,  
 $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-,$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  или ацил  
 $\text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , ( $n=0-16$ ).

Составитель А. Кулакова

Редактор Н. Спиридонова

Техред О. Гуменюк

Корректор А. Степанова

Заказ 2343/11

Изд. № 1290

Тираж 565

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий  
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2